

Application No. 10/821,189
Filed Dated May 31, 2006
Notice of Allowance Dated April 10, 2006
Attorney Docket No. 0116-043810

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Application No. : 10/821,189 Confirmation No. 8223
Applicants : Kenichi HASEGAWA et al.
Filed : April 8, 2004
Title : NMR MEASUREMENT METHOD
Art Unit : 2859
Examiner : Dixomara Vargas
Customer No. : 28289

Mail Stop ISSUE FEE
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

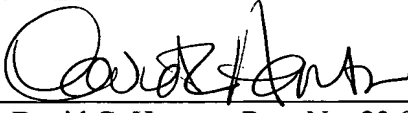
CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

Sir:

Attached hereto is a certified copy of Japanese Patent Application No. 2003-107251 which corresponds to the above-identified United States patent application and which was filed in the Japanese Patent Office on April 11, 2003. The priority benefits provided by Section 119 of the Patent Act of 1952 are claimed for the above application.

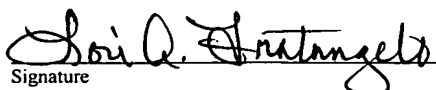
Respectfully submitted,

THE WEBB LAW FIRM

By 
David C. Hanson, Reg. No. 23,024
Attorney for Applicants
700 Koppers Building
436 Seventh Avenue
Pittsburgh, PA 15219
Telephone: 412-471-8815
Facsimile: 412-471-4094
E-Mail: webblaw@webblaw.com

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on May 31, 2006.

Lori A. Fratangelo
(Name of Person Mailing Paper)


Signature Date 05/31/2006

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 4月11日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-107251
[ST. 10/C]: [JP2003-107251]

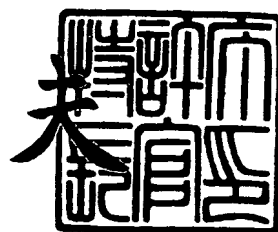
出 願 人
Applicant(s): 日本電子株式会社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2004年 4月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 2002-0278

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G01R 33/32

【発明者】

【住所又は居所】 東京都昭島市武蔵野三丁目 1 番 2 号 日本電子株式会社
内

【氏名】 長谷川憲一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都昭島市武蔵野三丁目 1 番 2 号 日本電子株式会社
内

【氏名】 水野健太郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都昭島市武蔵野三丁目 1 番 2 号 日本電子株式会社
内

【氏名】 穴井孝弘

【特許出願人】

【識別番号】 000004271

【氏名又は名称】 日本電子株式会社

【代表者】 原 田 嘉 晏

【電話番号】 042-542-2165

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008280

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 NMR 測定方法および NMR 装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 NMR 信号の測定に影響を与えない周波数の RF 電力を、NMR 信号の測定に必要な周波数の RF 電力が検出コイルに印加されていない期間中、検出コイルに補完的に印加するようにしたことを特徴とする NMR 測定方法。

【請求項 2】 前記検出コイルは、NMR 信号の測定周波数の共振モードとは異なる、NMR 信号の測定に影響を与えない共振モードを備えていることを特徴とする請求項 1 記載の NMR 測定方法。

【請求項 3】 前記 NMR 信号の測定に影響を与えない周波数は、NMR 信号の測定周波数と同じ共振モードで共振可能な、NMR 信号の測定周波数から、所定の周波数だけずらした周波数であることを特徴とする請求項 1 記載の NMR 測定方法。

【請求項 4】 前記検出コイルに印加されている RF 電力の総和は、NMR 信号に影響がない短時間で見た場合に、NMR 信号の測定に必要な周波数の RF 電力が印加されていないときと、印加されているときとで、ほぼ同じとなるように制御されていることを特徴とする請求項 1、2、または 3 記載の NMR 測定方法。

【請求項 5】 NMR 信号の測定に影響を与えない周波数の RF 電力を、検出コイルに印加し、その反射 RF 電力の強さから、検出コイルの温度上昇を検出するようにしたことを特徴とする NMR 測定方法。

【請求項 6】 前記検出コイルは、NMR 信号の測定周波数の共振モードとは異なる、NMR 信号の測定に影響を与えない共振モードを備えていることを特徴とする請求項 5 記載の NMR 測定方法。

【請求項 7】 前記 NMR 信号の測定に影響を与えない周波数は、NMR 信号の測定周波数と同じ共振モードで共振可能な、NMR 信号の測定周波数から、所定の周波数だけずらした周波数であることを特徴とする請求項 5 記載の NMR 測定方法。

【請求項 8】 NMR 信号の測定に影響を与えない周波数の RF 電力は、検出コイルへの入力 RF 電力に対する、検出コイルからの反射 RF 電力の比率が、最小と

なるように、調整可能であることを特徴とする請求項 5、6、または 7 記載の NMR 測定方法。

【請求項 9】 検出コイルと、

NMR 信号の測定に必要な周波数の RF 電力を検出コイルに印加する第 1 の RF 電力印加手段と、

NMR 信号の測定に影響を与えない周波数の RF 電力を検出コイルに印加する第 2 の RF 電力印加手段と

を備えたことを特徴とする NMR 装置。

【請求項 10】 前記検出コイルは、NMR 信号の測定周波数の共振モードとは異なる、NMR 信号の測定に影響を与えない共振モードを備えていることを特徴とする請求項 9 記載の NMR 測定装置。

【請求項 11】 前記 NMR 信号の測定に影響を与えない周波数は、NMR 信号の測定周波数と同じ共振モードで共振可能な、NMR 信号の測定周波数から、所定の周波数だけずらした周波数であることを特徴とする請求項 9 記載の NMR 測定装置。

【請求項 12】 前記第 1 の RF 電力印加手段から検出コイルに印加される RF 電力と、第 2 の RF 電力印加手段から検出コイルに印加される RF 電力との総和が、NMR 信号に影響がない短時間で見た場合に、ほぼ一定となるように、上記 2 つの RF 電力印加手段を制御する制御手段を備えたことを特徴とする請求項 9、10、または 11 記載の NMR 装置。

【請求項 13】 第 2 の RF 電力印加手段から検出コイルへの入力 RF 電力に対する、検出コイルからの反射 RF 電力の比率を検出するための電力計を備えたことを特徴とする請求項 9、10、11、または 12 記載の NMR 装置。

【請求項 14】 前記電力計の値に基づいて、反射 RF 電力が最小となるように、第 2 の RF 電力印加手段からの入力 RF 電力を、調整可能にしたことを特徴とする請求項 13 記載の NMR 装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、NMR測定方法およびNMR装置に関し、特に、検出部を低温ヘリウムガスで極低温に冷却することによって、NMR信号の検出感度を高めるようにしたNMR測定方法およびNMR装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

NMR装置は、試料に強力な静磁場を印加して、試料中の核スピンを持った原子核の磁気モーメントに静磁場方向を軸とする歳差運動を惹起させた上で、静磁場方向に直交する向きの高周波磁場を印加して、原子核の磁気モーメントの歳差運動を励起し、その後、原子核の磁気モーメントの歳差運動が励起状態から基底状態に戻る際に放出されるNMR信号を、試料に固有な周波数を持った高周波磁界として観測する装置である。

【0003】

NMR信号は、通常、きわめて微弱であるため、その検出感度を高めるため、検出部が組み込まれたNMRプローブに、低温ガスを循環させる配管を設け、検出部を極低温に冷却することによって、NMR装置の熱雑音を減らし、NMR装置を高感度化することが行なわれている（特許文献1～3）。

【0004】

【特許文献1】

特開平10-307175号公報

【特許文献2】

特開平10-332801号公報

【特許文献3】

特開2001-153938号公報

従来のNMRプローブと、静磁場を発生する超伝導磁石との位置関係を、図1に示す。図中、Aは超伝導磁石である。超伝導磁石Aの内部には、超伝導線により、主コイルBが巻回されている。主コイルBは、通常、液体ヘリウム等を蓄えることができる図示しない断熱容器中に置かれ、極低温に冷却されている。核磁気共鳴プローブCは、このような磁石の外側に配置される鐔状のベース部と、磁石の内側に挿入される筒状部とで構成され、筒状部は、通常、この超伝導磁石A

の中心軸に沿って貫通された筒状の穴Dの内部に向けて、下側の開口部から上方に向けて挿入される。

【0 0 0 5】

次に、従来のNMRプローブの構造を図2に示す。この例は、冷却プローブと呼ばれる、低温プローブの場合を示している。図中、8は、プローブ容器である。プローブ容器8は、冷凍機14と、トランスファーライン9で接続されている。それぞれは、外部との断熱のため、内部を真空排気されている。プローブ容器8の内部には、検出コイルおよび同調整回路から成る検出部1が置かれている。検出部1は、熱交換器2と熱接触されており、冷却可能な構成となっている。検出部1の温度制御を行なうため、検出部1の近傍には、ヒータ100が設けられている。

【0 0 0 6】

検出部1で検出された核磁気共鳴の検出信号は、ケーブル6でヘッドアンプ3に入力され、増幅される。増幅された信号（ヘッドアンプ出力）は、ケーブル7により、図示しない分光器に送られる。ヘッドアンプ3は、熱交換器4と熱接触されており、冷却可能な構成となっている。ヘッドアンプ3の温度制御を行なうため、ヘッドアンプ3の近傍には、ヒータ5が設けられている。

【0 0 0 7】

検出部1には、プローブ容器8の外部から試料を入れる構造があるが、冷却方式の説明には必要ないので、図示していない。

【0 0 0 8】

冷凍機14には、第1冷却ステージ20、第2冷却ステージ22を持つ、例えば、ギフォード-マクマホン（GM）方式などの冷凍機本体19が取り付けられている。第1冷却ステージ20と第2冷却ステージ22には、それぞれ熱交換器21、熱交換器23が設けられている。また、配管15と配管16の途中には、熱交換器24、熱交換器25が設けられている。また、冷凍機本体19には、作動ガス供給用の配管17、配管18が接続されている。また、トランスファーライン9の内部には、配管10、配管11、配管12、配管13があり、それぞれ熱交換器2、熱交換器4に接続されている。

【0009】

次に、動作を説明する。図示されていない外部のコンプレッサーから、配管 17、配管 18 を介して、作動ガス（ヘリウムガス）が供給されて、冷凍機本体 19 が作動する。それとは別に、配管 16 から冷媒のヘリウムガスが供給されて、熱交換器 24 を通過して、第 1 冷却ステージ 20 の熱交換器 21 で冷却される。更に、熱交換器 25 を通過して、第 2 冷却ステージ 22 の熱交換器 23 で、ヘリウムガスは、一層冷却される。このときのガス温度は、10 K である。

【0010】

冷却されたヘリウムガスは、トランスファーライン 9 内の配管 10 で熱交換器 2 に供給されて、検出部 1 を冷却する。熱交換器 2 に入る直前のガス温度は、15 K、熱交換器 2 を出た直後のガス温度は、23 K である。この温度上昇は、検出部 1 の熱を受け取ったためであると同時に、検出部 1 の温度制御のため、ヒータ 100 が作動して、ヒータ 100 により、熱せられたためでもある。

【0011】

検出部 1 に収められた検出コイルおよび同調整回路が冷却されることにより、Q 値の向上と熱雑音の低減が起こり、感度が向上する。ヘリウムガスは、配管 11 を経由して、冷凍機 14 に戻り、熱交換器 25 で往路のヘリウムガスを予冷し、ガス温度が 40 K に上昇させられた後、配管 12 により、熱交換器 4 に供給されて、ヘッドアンプ 3 を冷却して、ヘッドアンプ 3 の NF を向上させる。

【0012】

これにより、検出部 1 からの検出信号を、ケーブル 7 経由で、S/N を劣化させることなく、図示しない分光器に伝えることができる。

【0013】

ヘッドアンプ 3 は、ヒータ 5 で、適度な温度に保たれる。熱交換器 4 に入る直前のガス温度は、40 K、熱交換器 4 を出た直後のガス温度は、90 K である。この温度上昇は、ヘッドアンプ 3 の熱を受け取ったためであると同時に、ヘッドアンプ 3 の温度制御のため、ヒータ 5 が作動して、ヒータ 5 により、熱せられたためでもある。

【0014】

ヘリウムガスは、トランスファーライン 9 内の配管 13 で冷凍機 14 に戻り、熱交換器 24 で往路のヘリウムガスを予冷した後、配管 15 を通って、外部の図示しないコンプレッサーに戻り、循環される。

【0015】

次に、従来の NMR プロブの先端に配置される、NMR 検出部の構造を、図 3 に示す。図中 8 は、真空断熱容器である。真空断熱容器 8 内において、支柱 101 で支えられた冷却器 2 には、NMR 検出コイル 33 および同調整回路 36 で構成される検出部が、冷却ステージ 34 を介して熱接触され、固定されている。NMR 検出コイル 33 は、筒状の図示しないボビンの外周に沿って巻回され、NMR 検出コイル 33 の検出中心は、図示しない超伝導磁石などから印加される、外部静磁場の、磁場均一性が最も良い位置に、セットされている。

【0016】

NMR 検出コイル 33 で検出された NMR 信号は、リード 35 を介して引き出され、同調整回路 36 を経由して、ケーブル 6、ヘッドアンプ 3、ケーブル 7 を通って、外部の図示しない分光器へと送られる。

【0017】

冷却器 2 には、例えば低温ヘリウムガスなどの低温冷媒を注入／排出するための配管 10、11 が接続されている。また、冷却器 2 と熱接触された冷却ステージ 34 には、温度を安定化するために、温度計 26 とヒータ 100 が設けられ、冷却ステージ 34 の温度を検出しながら、適宜、ヒータ 100 で加熱している。また、NMR 検出コイル 33 の中心軸に沿って、試料温度可変用のガス配管 31 が貫通されている。試料温度可変用のガスは、ガス配管 31 の内側を、下から上方向に向けて送風される。

【0018】

試料管 40 は、試料温度可変用のガス配管 31 の更に内側へ、上方向から下向きに、試料 40 の中心が検出コイル 33 の検出中心と一致するように、ガス配管 31 と同軸状に挿入されている。

【0019】

このような構成において、例えば低温ヘリウムガスなどの低温冷媒を、外部か

ら、配管 10 を経由させて、冷却器 2 に注入し、NMR 検出コイル 33 と同調整回路 36 を冷却する。これにより、NMR 検出コイル 33 の Q 値を向上させるとともに、NMR 検出コイル 33 と同調整回路 36 の熱雑音を低減させ、NMR 装置の感度を向上させる。また、同時に、試料温度可変用のガス配管 31 に、下部から温度制御されたガス（V T ガス）を注入して、試料管 40 の温度を適切な温度に維持している。

【0020】

次に、従来の NMR 検出コイル 33 の一例である、サドル型コイルを用いた NMR 検出コイルの構造を図 4 に示す。このうち、(a) は完成組立図、(b) は部品図、(c) は断面図、(d) はコイル箔の展開図である。

【0021】

図 4 (a) において、円筒形検出部の最も外側には、金属箔を押し抜いて作成された、図 4 (d) に示すような形をしたコイル箔 37 が巻き付けられている。このコイル箔 37 には、2 つの長方形の窓部が開けられ、その各窓部の下側には、コイル箔 37 の外周底辺と窓部とをつなぐ切り欠き状の狭い隙間が、各窓部の縦方向の中心軸に沿って設けられている。

【0022】

このようなコイル箔 37 を円筒状に巻くことによって、上部に、筒状の 1 つのリング部と、中間部に、上端がリング部に接続された、円筒の軸方向に延びる 2 つの垂直バンド部と、下部に、対向する 2 対の円弧状部片で構成される 4 つのウイング部とを備えたサドル型コイルが形成される。

【0023】

コイル箔 37 のすぐ内側には、筒状の誘電体で作られたコイルボビン 32 が置かれ、コイル箔 37 は、このコイルボビン 32 の外周表面に固定されることにより、検出コイルとしての形状を維持している。

【0024】

また、コイル箔 37 によって構成されたリング部の内側には、円筒バンド状の導電体でできた筒状導体 38、コイル箔 37 によって構成されたウイング部の内側には、同じく、円筒バンド状の導電体でできた筒状導体 39 が、それぞれ、コ

イルボビン 32 を挟んで、対向配置されている。

【0025】

そして、コイル箔 37 による筒状のウイング部と、筒状の誘電体で作られたコイルボビン 32 と、円筒バンド状の導電体でできた筒状導体 39 の 3 者により、第 1 および第 2 のコンデンサーが形成され、コイル箔 37 による、筒状のリング部と、2 つの垂直バンド部とが、インダクタンスとなって、RF に対して共振可能な、LC 共振器を形成する。

【0026】

試料が入った試料管 40 は、筒状導体 38、39 の内側に、円筒状検出部の中心軸に沿って挿入される。

【0027】

尚、高周波磁界は、コイル箔 37 の窓が開いた部分に、紙面と垂直な方向に発生する。筒状導体 38、39 は、発生する高周波磁界に対するシールドとしての役割を果たしており、挿入された試料の所定の範囲にのみ、高周波磁界が当たるように、高周波磁界の照射範囲を制限している。

【0028】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、従来の低温冷却型 NMR プローブには、1 つの問題点があった。それは、NMR 装置においては、NMR 信号の測定時、プローブ内の NMR 検出コイルに、試料中の核スピンを励起させるためのパルス RF 電力を印加しているため、印加した RF 電力が、NMR 検出コイルの表面を RF 電流として流れる際に、NMR 検出コイルの材質が持つ、固有の電気抵抗により、熱に変換されて、NMR 検出コイル自身の温度が上昇してしまうことであった。

【0029】

図 5 は、NMR 検出コイルに印加される RF 電力と、NMR 検出コイルの温度変化を示す模式図である。図の上段が、NMR 検出コイルに印加される RF 電力の一例である。この例では、～数十ミリ秒間に、大小合わせて、6 個の RF パルスが、NMR 検出コイルに印加されている。そして、RF パルス印加後、所定の時間を置いて、FID (Free induction decay) と呼ばれる NMR 信号が検出さ

れる。この信号が検出される期間は、RFパルス印加後、～0.5秒間ほどの時間帯である。

【0030】

その間の、NMR検出コイルの温度変化を示したのが、図の下段である。NMR検出コイルは、低温のヘリウムガスを循環させている冷却器により、25K程度の低温に冷却されているが、冷却能力には限度があり、また、冷却器とNMR検出コイルとの間には、熱抵抗があるため、NMR検出コイルにRF電力パルスが印加されると、RF電流に対するNMR検出コイルの電気抵抗による発熱で、低温を維持し切れなくなって、温度が、短時間で、30K付近まで上昇する。

【0031】

温度が上昇すると、NMR検出コイルを構成している、金属材料などの電気抵抗は、大きくなり、NMR検出コイルのQ値が変化し、整合条件も、それに伴って変化する。その結果、NMR検出コイルに、目的強度のRF磁界を発生させることができなくなり、試料中の核スピンの励起が正常に行なわれなくなる。

【0032】

この問題は、核スピンの励起時のみならず、NMR信号の受信時にも悪影響を与える。すなわち、NMR信号の受信時、NMR検出コイルの温度を、一定に保つことができないので、NMR検出コイルのQ値や整合条件が、一定に保たれず、正常なNMR信号が得られなくなる。

【0033】

このような、きわめて短時間に起きる温度変化は、冷却ステージ34に設けられた温度計26やヒータ100による温度補正方法では、制御が不可能である。なぜなら、発熱しているNMR検出コイル33と温度計26との間には、熱抵抗が存在し、NMR検出コイル33と温度計26のそれぞれには、熱容量も存在し、その結果、NMR検出コイル33と温度計26との間の、温度制御の応答時間には、比較的大きな時定数が、存在するからである。従って、仮に、温度計26の検出温度を、一定に制御するようにしていても、NMR検出コイル33自身の温度が、常に一定に保たれる訳ではない。

【0034】

本発明の目的は、上述した点に鑑み、NMR測定時に、RF電力パルスを、NMR検出コイルに印加しても、NMR検出コイルの温度がほとんど変化しないNMR測定方法およびNMR装置を提供することにある。

【0035】

【課題を解決するための手段】

この目的を達成するため、本発明にかかるNMR測定方法は、NMR信号の測定に影響を与えない周波数のRF電力を、NMR信号の測定に必要な周波数のRF電力が検出コイルに印加されていない期間中、検出コイルに補完的に印加するようにしたことを特徴としている。

【0036】

また、前記検出コイルは、NMR信号の測定周波数の共振モードとは異なる、NMR信号の測定に影響を与えない共振モードを備えていることを特徴としている。

【0037】

また、前記NMR信号の測定に影響を与えない周波数は、NMR信号の測定周波数と同じ共振モードで共振可能な、NMR信号の測定周波数から、所定の周波数だけずらした周波数であることを特徴としている。

【0038】

また、前記検出コイルに印加されているRF電力の総和は、NMR信号に影響がない短時間で見た場合に、NMR信号の測定に必要な周波数のRF電力が印加されていないときと、印加されているときとで、ほぼ同じとなるように制御されていることを特徴としている。

【0039】

また、NMR信号の測定に影響を与えない周波数のRF電力を、検出コイルに印加し、その反射RF電力の強さから、検出コイルの温度上昇を検出するようにしたことを特徴としている。

【0040】

また、前記検出コイルは、NMR信号の測定周波数の共振モードとは異なる、NMR信号の測定に影響を与えない共振モードを備えていることを特徴としてい

る。

【0041】

また、前記NMR信号の測定に影響を与えない周波数は、NMR信号の測定周波数と同じ共振モードで共振可能な、NMR信号の測定周波数から、所定の周波数だけずらした周波数であることを特徴としている。

【0042】

また、NMR信号の測定に影響を与えない周波数のRF電力は、検出コイルへの入力RF電力に対する、検出コイルからの反射RF電力の比率が、最小となるように、調整可能であることを特徴としている。

【0043】

また、本発明にかかるNMR装置は、
検出コイルと、
NMR信号の測定に必要な周波数のRF電力を検出コイルに印加する第1のRF電力印加手段と、
NMR信号の測定に影響を与えない周波数のRF電力を検出コイルに印加する第2のRF電力印加手段と
を備えたことを特徴としている。

【0044】

また、前記検出コイルは、NMR信号の測定周波数の共振モードとは異なる、NMR信号の測定に影響を与えない共振モードを備えていることを特徴としている。

【0045】

また、前記NMR信号の測定に影響を与えない周波数は、NMR信号の測定周波数と同じ共振モードで共振可能な、NMR信号の測定周波数から、所定の周波数だけずらした周波数であることを特徴としている。

【0046】

また、前記第1のRF電力印加手段から検出コイルに印加されるRF電力と、第2のRF電力印加手段から検出コイルに印加されるRF電力との総和が、NMR信号に影響がない短時間で見た場合に、ほぼ一定となるように、上記2つのR

F 電力印加手段を制御する制御手段を備えたことを特徴としている。

【 0 0 4 7 】

また、第 2 の R F 電力印加手段から検出コイルへの入力 R F 電力に対する、検出コイルからの反射 R F 電力の比率を検出するための電力計を備えたことを特徴としている。

【 0 0 4 8 】

また、前記電力計の値に基づいて、反射 R F 電力が最小となるように、第 2 の R F 電力印加手段からの入力 R F 電力を、調整可能にしたことを特徴としている。

【 0 0 4 9 】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して、本発明の実施の形態を説明する。図 6 は、本発明にかかる NMR 装置の一実施例を表わしたものであり、(a) は回路図、(b) は NMR プローブと分光器との関係を示す図である。

【 0 0 5 0 】

図中、3 3 は、NMR 検出コイルである。NMR 検出コイル 3 3 は、図 4 に示したような、サドル型コイルの場合、コイル箔 3 7 による筒状のウイング部と、筒状の誘電体で作られたコイルボビン 3 2 と、円筒バンド状の導電体でできた筒状導体 3 9 の 3 者により、図 6 (a) に示すような、2 つのコンデンサー 4 3、4 4 が形成され、コイル箔 3 7 による、筒状のリング部と、2 つの垂直バンド部とが、2 つのインダクタンス 4 1、4 2 となって、R F に対して共振可能な、L C 共振器を形成する。

【 0 0 5 1 】

このような NMR 検出コイル 3 3 に対し、NMR 信号の測定に必要な周波数の高周波である、第 1 の高周波、R F 1 の同調整合回路と、NMR 信号の測定に影響を与えず、NMR 信号の測定に不必要な周波数の高周波である、第 2 の高周波、R F 2 の同調整合回路とが、接続されている。R F 1 側の同調整合は、2 つのバリコン 4 6、4 7 で行ない、また、R F 2 側の同調整合は、2 つのバリコン 4 5、4 8 で行なう。

【 0 0 5 2 】

尚、NMR 検出コイル 3 3 の a 点で接地している理由は、NMR 信号の測定周波数 R F 1 の共振モード（矢印 4 9、5 0 で表記）に加えて、NMR 信号の測定周波数 R F 1 の共振モードとは異なる、NMR 信号の測定に影響を与えない周波数 R F 2 用の共振モード（矢印 5 1、5 2 で表記）を、NMR 検出コイル 3 3 に用意するためである。

【 0 0 5 3 】

分光器 5 5 と NMR プローブ 5 4 との間は、R F 1 を伝達する R F ケーブル 5 6 と、R F 2 を伝達する R F ケーブル 5 7 で、接続されている。分光器 5 5 の内部には、R F 1 の電力印加手段から NMR 検出コイルに印加される R F 電力と、R F 2 の電力印加手段から NMR 検出コイルに印加される R F 電力との総和が、常に一定となるような、R F 1 と R F 2 の 2 つの電力印加手段を制御する制御手段が備えられている。

【 0 0 5 4 】

このような構成において、NMR 検出コイルが、R F 1 の周波数に共振している場合、R F 電流が最大となったある時点での、R F 電流の向きは、矢印 4 9、5 0 で示すように、NMR 検出コイル 3 3 の 2 つの垂直バンド部に、お互いに逆方向の R F 電流が流れるので、NMR 検出コイル 3 3 の内部に、R F 磁界が発生し、NMR 測定が可能になる。このとき、R F 電流の一部が、電気抵抗のため、熱に変換され、NMR 検出コイル 3 3 の温度が上昇する。

【 0 0 5 5 】

それに対して、NMR 検出コイルが、R F 2 の周波数に共振している場合、R F 電流が最大となったある時点での、R F 電流の向きは、矢印 5 1、5 2 で示すように、NMR 検出コイル 3 3 の 2 つの垂直バンド部に、お互いに同方向の R F 電流が流れるので、NMR 検出コイル 3 3 の内部に、R F 磁界が発生せず、NMR 測定は不可能である。ただし、R F 電流の一部が、電気抵抗のため、熱に変換される点だけは、R F 1 の場合と同じなので、やはり、NMR 検出コイル 3 3 の温度が上昇する。

【 0 0 5 6 】

図7は、NMR検出コイルに印加されるRF1の電力、およびRF2の電力と、NMR検出コイルの温度変化を示す模式図である。図の最上段が、NMR検出コイルに印加されるRF1の電力の一例である。この例では、～数十ミリ秒間に、大小合わせて、6個のRFパルスが、NMR検出コイルに印加されている。そして、RFパルス印加後、所定の時間を置いて、FID (Free induction decay) と呼ばれるNMR信号が検出される。この信号が検出される期間は、RFパルス印加後、～0.5秒間ほどの時間帯である。

【0057】

RF1の電力の下に描かれているのが、RF1の電力とともに、NMR検出コイルに印加される、RF2の電力の一例である。この例では、凸状に突出したRF1のパルス電力が、NMR検出コイルに印加されるのと同時に、RF1のパルス幅に相当する時間幅だけ、RF1のパルス電力に相当する電力を、RF2の電力から差し引いて、NMR検出コイルに、RF2の電力を印加するようにしている。

【0058】

これは、NMR信号の測定に影響を与えず、NMR信号の測定に不必要なRF2の電力を、NMR信号の測定に必要なRF1の電力が検出コイルに印加されていない期間中、検出コイルに補完的に印加し、検出コイルに印加されているRF電力の総和が、NMR信号の測定に必要なRF1の電力が印加されていないときと、NMR信号の測定に必要なRF1の電力が印加されているときとで、ほぼ同じ値となるように、制御するものである。

【0059】

このように、RF2側のRF出力に、電力の凹部を設けることで、RF1が印加されている時間帯のRF電力強度を、RF1が印加されていない時間帯のRF電力強度と、均等化させる。

【0060】

これにより、RF2の電力は、RF1の電力のダミーとして、補完的に作用するので、図7の、上から3段目に示すように、RF1の電力とRF2の電力との総和は、RF1のパルス電力が印加されているときと、印加されていないときと

で、同じ値となる。

【0061】

その結果、NMR検出コイルの電気抵抗により、熱に変換されるRF電力の量は、RF1のパルス電力がNMR検出コイルに印加されているときと、印加されていないときとで、同じ値となり、NMR検出コイル33の温度は、図7の最下段に示すように、常に一定の温度となる。

【0062】

NMR検出コイル33の加熱を、温度制御用ヒータ100の代わりに、RF2の印加電力によって行なうので、NMR検出コイル33を温度制御用ヒータ100で加熱する場合に比べて、応答時間が、きわめて速い。

【0063】

これにより、NMR測定時に、RF1のパルス電力を、NMR検出コイルに印加しても、NMR検出コイルの温度がほとんど変化しないNMR装置を提供することが可能となる。

【0064】

尚、図6(b)の例では、分光器55とNMRプローブ54との間は、RF1を伝達するRFケーブル56と、RF2を伝達するRFケーブル57との、2本のRFケーブルで、接続するようにしたが、これは、図8に示すように、RF1の周波数に同調整合されたポートのみを用い、このポートが、RF2の周波数に対しても、同調整合できるように、構成しても良い。その場合、RF2側の入力ポートと、バリコン45、48は不要となり、NMRの測定に必要な周波数のRF1電力の入力と、NMRの測定に不必要な周波数のRF2電力の入力とを、1本のRFケーブル56で行なわせることができる。尚、この変形例では、RF1とRF2は、NMR検出コイル33において、互いに異なる共振モードで共振しており、このことは、図6の場合と同様である。

【0065】

また、RF1の入力ポートのみを用い、RF2の入力ポートと、バリコン45、48を省略した別の変形例として、図9(a)に示すように、NMR検出コイル33のRF1に対する共振モード(矢印49、50で表記)のみを利用するこ

とも可能である。

【0066】

NMR検出コイル33のRF1に対する共振モード周辺を、ネットワーク・アナライザを使って測定すると、図9(b)のような反射特性(横軸:周波数、縦軸:反射電力)を示す。通常のNMR測定では、反射電力が最も低い周波数 f_1 に、RF1を同調させているが、反射電力が低い周波数帯域はかなり広いので、 f_1 から、NMR測定に影響が出ない周波数 Δf だけずれた周波数 f_2 に対しても、NMR検出コイル33は、RF1に対する共振モード(矢印49、50で表記)と同じ共振モードで、共振させることが、十分に可能である。

【0067】

従って、NMRの測定周波数 f_1 と共に、 f_1 の近傍に、 f_1 から、NMR測定に影響が出ない周波数 Δf だけずれた第2の周波数 f_2 を用意し、 f_2 を、図7のRF2と同じ役割を担った高周波電力として使用すれば、RF1の入力ポートと、RF1に対する共振モードのみを用いて、図7に示したような、NMR検出コイル33の温度制御を行なわせることも可能である。

【0068】

尚、この変形例では、 f_1 と f_2 とが、NMR検出コイル33において、共に同じRF1共振モード(矢印49、50で表記)で共振しており、この点が、図8の変形例とは、根本的に異なっている点である。

【0069】

図10は、本発明にかかるNMR装置の別の実施例を表わしたものである。図中、54はNMRプローブ、55は分光器である。分光器55とNMRプローブ54との間は、RF1を伝達するRFケーブル56と、RF2を伝達するRFケーブル57で、接続されている。

【0070】

そのRF2を伝達するRFケーブル57の途中に、電力計58を設けて、NMRプローブ54に入力されるRF入射波電力Aと、NMRプローブ54から反射して戻ってくるRF反射波電力Bを測定し、RF2の電力調整を行なうようにした。

【0071】

R F 1 と R F 2 の調整は、次のようにして行なう。まず、R F 2 の周波数で、例えば、5 W 程度の R F 電力を入力して、同調整合を取り、反射波電力がゼロの状態にする。これにより、5 W の R F 電力が、NMR 検出コイルに、常時、印加された状態となり、NMR 検出コイルの温度が、ある温度 T で、定常状態となる。次に、R F 1 の周波数で、例えば、NMR 検出コイルの温度に、ほとんど影響を与えないと見られる、1 mW 程度の R F 電力を入力して、同調整合を取り、反射波電力がゼロの状態にする。

【0072】

その後、図 7 で説明したような方法により、R F 1 の電力と R F 2 の電力の足し合わせを一定にする方法に基づいて、NMR 検出コイルとその周辺での発熱量の総和が、一定となるように、R F 電力が出力される。ところが、時間が経って、調整誤差を生じると、NMR 検出コイルの温度上昇が生じてしまう。

【0073】

NMR 検出コイルの温度上昇により、コイルの電気抵抗値が大きくなり、Q 値が低下すると、R F 2 が、整合条件から外れて、R F 2 電力の反射波が大きくなる。そこで、NMR プローブ 5 4 に入力される R F 入射波電力 A と、NMR プローブ 5 4 から反射して戻ってくる R F 反射波電力 B との比率、 B/A を、電力計 5 8 で検出するようにし、 B/A が大きくなれば、NMR 検出コイルの温度が上昇したと判断し、 B/A が最小となるように、R F 2 の電力出力の振幅を再調整する。

【0074】

この方法によれば、NMR 検出コイルの温度上昇を、温度計ではなく、NMR 検出コイルの Q 値によって検出することができるので、NMR 検出コイルと温度計との間に存在するような、熱抵抗や熱容量の影響がなく、温度上昇を直接検出することが可能である。

【0075】

この方法は、NMR 測定に影響を与えない、第 2 の周波数を備えたすべての NMR 装置、例えば、図 6、図 8、および、図 9 に示したような NMR 装置などに

対して、適用することが可能である。

【0076】

これにより、長時間のNMR測定の場合にも、常時、NMR検出コイルとその周辺での発熱量の総和を、一定に制御することが可能となる。

【0077】

図11は、NMR検出コイルに印加されるRF1の電力、およびRF2の電力と、NMR検出コイルの温度変化を示す変形例である。図の最上段が、NMR検出コイルに印加されるRF1の電力の一例である。この例では、～数十ミリ秒間に、大小合わせて、6個のRFパルスが、NMR検出コイルに印加されている。そして、RFパルス印加後、所定の時間を置いて、FID (Free induction decay) と呼ばれるNMR信号が検出される。この信号が検出される期間は、RFパルス印加後、～0.5秒間ほどの時間帯である。

【0078】

RF1の電力の下に描かれているのが、RF1の電力とともに、NMR検出コイルに印加される、RF2の電力の一例である。この例では、RF1のパルス電力が、NMR検出コイルに印加されるのと同時に、RF1のパルス電力のパルス幅に相当する時間幅よりも長い時間幅をかけて、RF1のパルス電力強度よりも弱い電力強度のRF2の電力を、RF2の電力の定常値から差し引いて、NMR検出コイルに印加するようにしている。

【0079】

これは、RF1側の、短くて強いRF電力の印加に対して、RF2側では、長くて弱いRF電力を、RF2の定常値から差し引いて印加することによって、一時的には、NMR検出コイルの温度が上昇するけれども、NMR信号に影響が出ない短時間（例えば、0.1ミリ秒以下の時間）で見た場合に、NMR検出コイルの温度が一定となるように、制御するものである。

【0080】

これにより、RF2側の最大電力は、RF1側の最大電力よりも、ずっと低い値に設定することが可能となり、NMR検出コイルを冷却している冷却器への熱負担を、軽減することが可能になる。

【0081】

図12は、本発明にかかるNMR装置の別の実施例を表わしたものであり、（a）は、NMR検出コイルの展開図、（b）は、NMR検出コイルの断面図、（c）は、回路図である。

【0082】

図中、60は、NMR検出コイルである。検出コイル60の巻き線は、コイルボビン61の外周部に配置される。この例では、図4に示した、箔材で形成されたサドル型コイルではなく、線材を巻いて作られたサドル型コイルを用いている。このようなNMR検出コイルに対しても、前述した実施例と同様に、本発明にかかるNMR測定方法を適用することは、可能である。

【0083】

図13は、本発明にかかるNMR装置の別の実施例を表わしたものであり、（a）はNMR検出コイルの展開図、（b）は回路図である。

【0084】

図中、33は、NMR検出コイルである。この実施例では、図4に示したサドル型コイルではなく、H型のコイル箔68を、誘電体ボビン65の内側に、また、筒状導体66、67を、誘電体ボビン65の外側に、それぞれ配置して作られたアルダーマン－グラント型コイル（レゾネータ型コイル）を用いている。このようなNMR検出コイルに対しても、前述した実施例と同様に、本発明にかかるNMR測定方法を適用することは、可能である。

【0085】

尚、図13の（a）で、筒状導体66、67を、それぞれ接地している理由は、NMR信号の測定周波数RF1の共振モード（矢印49、50で表記）に加えて、NMR信号の測定周波数RF1の共振モードとは異なる、NMR信号の測定に影響を与えない周波数RF2用の共振モード（矢印51、52で表記）を、NMR検出コイル33に用意するためである。

【0086】

図14は、本発明にかかるNMR装置の別の実施例を表わしたものである。図中、33は、NMR検出コイルである。NMR検出コイル33は、図4に示した

ような、サドル型コイルの場合、コイル箔 37 による筒状のウイング部と、筒状の誘電体で作られたコイルボビン 32 と、円筒バンド状の導電体でできた筒状導体 39 の 3 者により、図 6 (a) に示すような、2 つのコンデンサー 43、44 が形成され、コイル箔 37 による、筒状のリング部と、2 つの垂直バンド部とが、2 つのインダクタンス 41、42 となって、RF に対して共振可能な、LC 共振器を形成する。

【0087】

このような NMR 検出コイル 33 には、NMR 信号の測定に必要な周波数の高周波 RF1 の同調整合回路と、NMR 信号の測定に影響を与えず、NMR 信号の測定に不必要な周波数の高周波 RF2 の同調整合回路とが、接続されている。RF1 側の同調整合は、2 つのバリコン 46、47 で行ない、また、RF2 側の同調整合は、2 つのバリコン 45、48 で行なう。

【0088】

また、この実施例では、2 つのインダクタンス 41、42 に、それぞれ、別のコイル 73、70 の一端が接続されており、コイル 73 の他端は、バリコン 74、また、コイル 70 の他端は、コンデンサー 71 を介して、それぞれ接地されている。また、コイル 73 とバリコン 74 との接続部には、整合バリコン 75 を介して、重水素核 (^2D) に対して共鳴を起こさせる第 3 の高周波、RF3 が、注入される。

【0089】

この例では、RF1 が、水素核 (^1H) を対象とする、観測用高周波であるのに対し、RF2 は、NMR 検出コイルの温度を制御するための、ダミー用高周波、RF3 は、NMR 装置の静磁場のドリフトを補償するための、ロック用高周波に、それぞれ、対応している。そして、RF3 を共振させるためのロック用共振回路は、コンデンサー 71、コイル 70、NMR 検出コイル 33、コイル 73、バリコン 74、75 で構成されている。

【0090】

この例においても、凸状に突出した RF1 パルスの電力が NMR 検出コイルに印加されるのと同時に、RF1 パルスのパルス幅に相当する時間幅だけ、RF1

パルスの電力に相当する電力を、RF2の電力から差し引いて、NMR検出コイルに、RF2の電力を印加するようにしている。

【0091】

このように、RF2側のRF出力に、電力の凹部を設けることで、RF1が印加されている時間帯のRF電力強度と、RF1が印加されていない時間帯のRF電力強度を、均等化させる。

【0092】

これにより、RF2の電力は、RF1の電力のダミーとして、補完的に作用するので、RF1の電力とRF2の電力との総和は、RF1のパルス電力が印加されているときと、印加されていないときとで、同じ値となる。

【0093】

その結果、NMR検出コイルの電気抵抗により、熱に変換されるRF電力の量は、RF1のパルス電力が、NMR検出コイルに印加されているときと、印加されていないときとで、同じ値となり、NMR検出コイル33の温度は、常に一定の温度となる。

【0094】

尚、この場合、RF1、RF2に加え、ロック用のRF3が、NMR検出コイルに印加されているが、RF1が、数十W～百数十Wの電力レベルであるのに対し、RF3は、～数mWの電力レベルに過ぎず、NMR検出コイルの温度には、ほとんど影響を与えない。従って、RF3の途切れた時間帯を補完するように、RF2を制御する必要はなく、RF3に関しては、無視することができる。

【0095】

以上、上記実施例では、NMR信号を観測するための高周波が、1系統のみのNMR装置について説明したが、NMR信号を観測するための高周波が、HFとLFの2系統存在するようなNMR装置に対しても、本発明が、適用可能であることは、言うまでもない。

【0096】

すなわち、NMR信号を観測するための高周波が、HFとLFの2系統存在するようなNMR装置に適用する場合には、HFのパルス電力と、LFのパルス電

力の両方の印加のタイミングに合わせて、RF2の印加電力に、電力の凹部を設ければ良い。

【0097】

NMR信号を観測するための高周波が、3系統以上存在する多重同調NMR装置の場合にも、各高周波パルスの印加のタイミングに合わせて、RF2の印加電力に、電力の凹部を設ければ、本発明を適用させることが可能である。

【0098】

【発明の効果】

以上述べたごとく、本発明のNMR測定方法によれば、NMR信号の測定に影響を与えない周波数のRF電力を、NMR信号の測定に必要な周波数のRF電力が検出コイルに印加されていない期間中、検出コイルに補完的に印加し、検出コイルに印加されているRF電力の総和が、平均値として見たときに、NMR信号の測定に必要な周波数のRF電力が印加されていないときと、印加されているときとで、ほぼ同じとなるようにしたので、NMR測定時に、RF電力パルスを、NMR検出コイルに印加しても、NMR検出コイルの温度がほとんど変化しないNMR測定方法を提供することが可能になった。

【0099】

また、本発明のNMR装置によれば、検出コイルと、NMR信号の測定に必要な周波数のRF電力を検出コイルに印加する第1のRF電力印加手段と、NMR信号の測定に影響を与えない周波数のRF電力を検出コイルに印加する第2のRF電力印加手段と、第1のRF電力印加手段から検出コイルに印加されるRF電力と、第2のRF電力印加手段から検出コイルに印加されるRF電力との総和が、平均値として見たときに、ほぼ一定となるように、上記2つのRF電力印加手段を制御する制御手段とを備えたので、NMR測定時に、RF電力パルスを、NMR検出コイルに印加しても、NMR検出コイルの温度がほとんど変化しないNMR装置を提供することが可能になった。

【図面の簡単な説明】

【図1】 従来のNMR装置を示す図である。

【図2】 従来のNMRクライオプローブの構造を示す図である。

【図 3】従来の NMR 検出部の構造を示す図である。

【図 4】従来の NMR 検出コイルの構造を示す図である。

【図 5】従来の NMR 検出コイルの温度変化を示す図である。

【図 6】本発明にかかる NMR 装置の一実施例を示す図である。

【図 7】本発明にかかる NMR 測定方法の一実施例を示す図である。

【図 8】本発明にかかる NMR 装置の一実施例を示す図である。

【図 9】本発明にかかる NMR 装置の別の実施例を示す図である。

【図 10】本発明にかかる NMR 装置の別の実施例を示す図である。

【図 11】本発明にかかる NMR 装置の別の実施例を示す図である。

【図 12】本発明にかかる NMR 装置の別の実施例を示す図である。

【図 13】本発明にかかる NMR 装置の別の実施例を示す図である。

【図 14】本発明にかかる NMR 装置の別の実施例を示す図である。

【符号の説明】

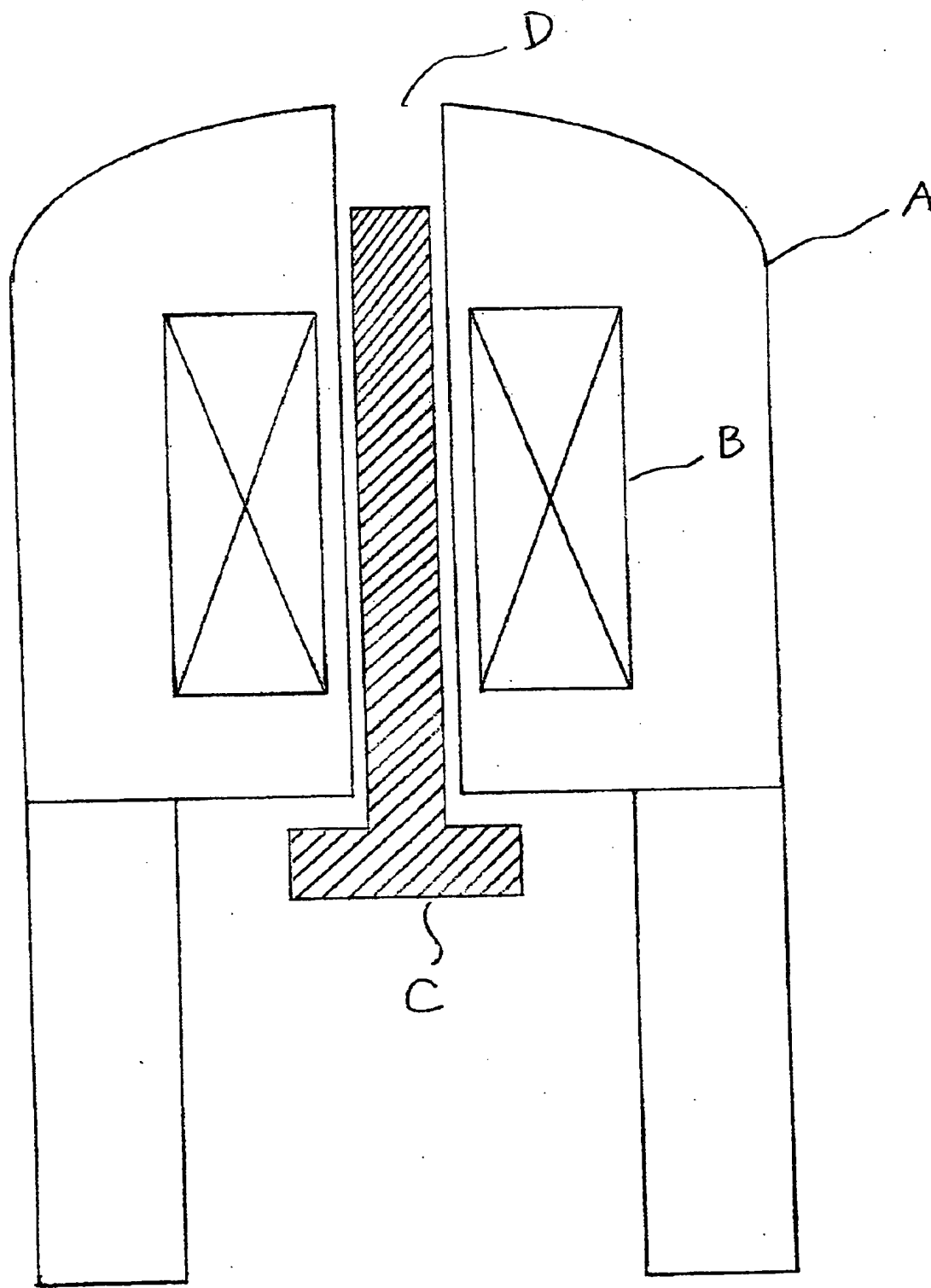
A・・・超伝導磁石、B・・・主コイル、C・・・核磁気共鳴プローブ、D・・・穴、1・・・検出部、2・・・熱交換器、3・・・ヘッドアンプ、4・・・熱交換器、5・・・ヒータ、6・・・ケーブル、7・・・ケーブル、8・・・プローブ容器、9・・・トランスファーライン、10・・・配管、11・・・配管、12・・・配管、13・・・配管、14・・・冷凍機、15・・・配管、16・・・配管、17・・・配管、18・・・配管、19・・・冷凍機本体、20・・・第1冷却ステージ、21・・・熱交換器、22・・・第2冷却ステージ、23・・・熱交換器、24・・・熱交換器、25・・・熱交換器、26・・・温度計、31・・・ガス配管、32・・・コイルボビン、33・・・NMR 検出コイル、34・・・冷却ステージ、35・・・リード、36・・・同調整回路、37・・・コイル箔、38・・・筒状導体、39・・・筒状導体、40・・・試料管、41・・・インダクタンス、42・・・インダクタンス、43・・・コンデンサー、44・・・コンデンサー、45・・・バリコン、46・・・バリコン、47・・・バリコン、48・・・バリコン、49・・・RF 電流、50・・・RF 電流、51・・・RF 電流、52・・・RF 電流、54・・・NMR プローブ、55・・・分光器、56・・・RF ケーブル、57・・・RF ケーブル、58・・・電力計、60・・・NMR 検出コイル、61・・・コイルボビン、65・・・誘電体ボビン、66・・・筒状導体、67・・・筒状導体、68・・・H型コイル箔、69・・・H型コイル箔、70・・・コイ

ル、 7 1 ……コンデンサー、 7 3 ……コイル、 7 4 ……バリコン、 7 5 ……バリコン
、 1 0 0 ……ヒータ、 1 0 1 ……支柱。

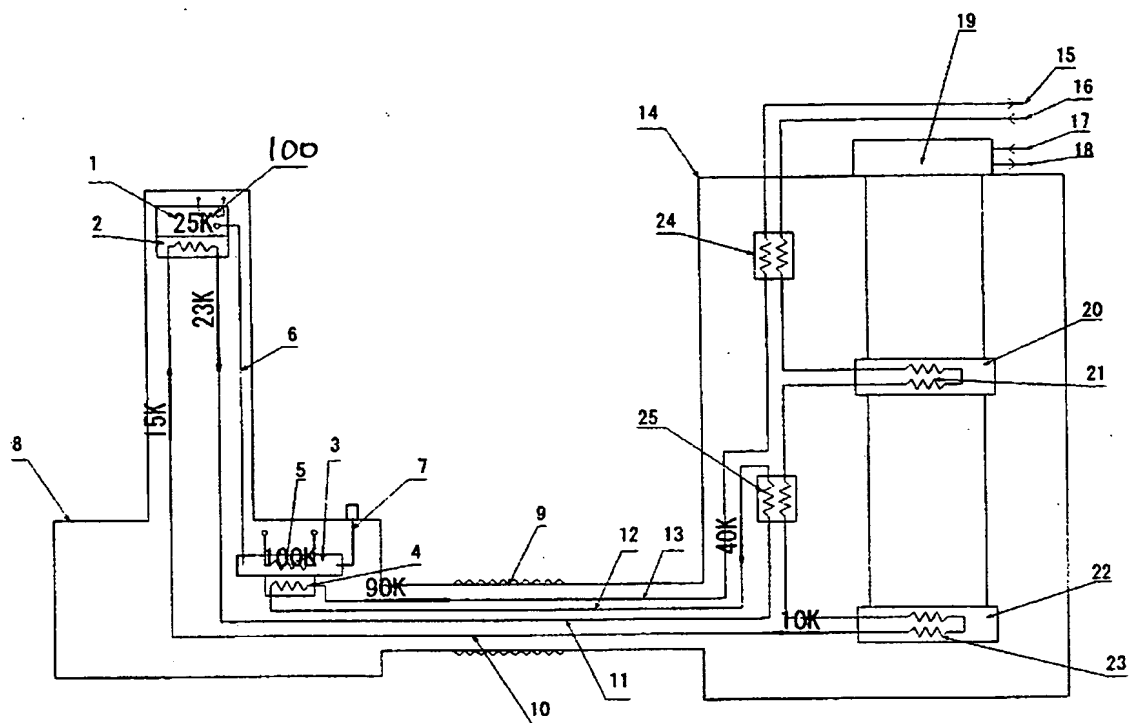
【書類名】

図面

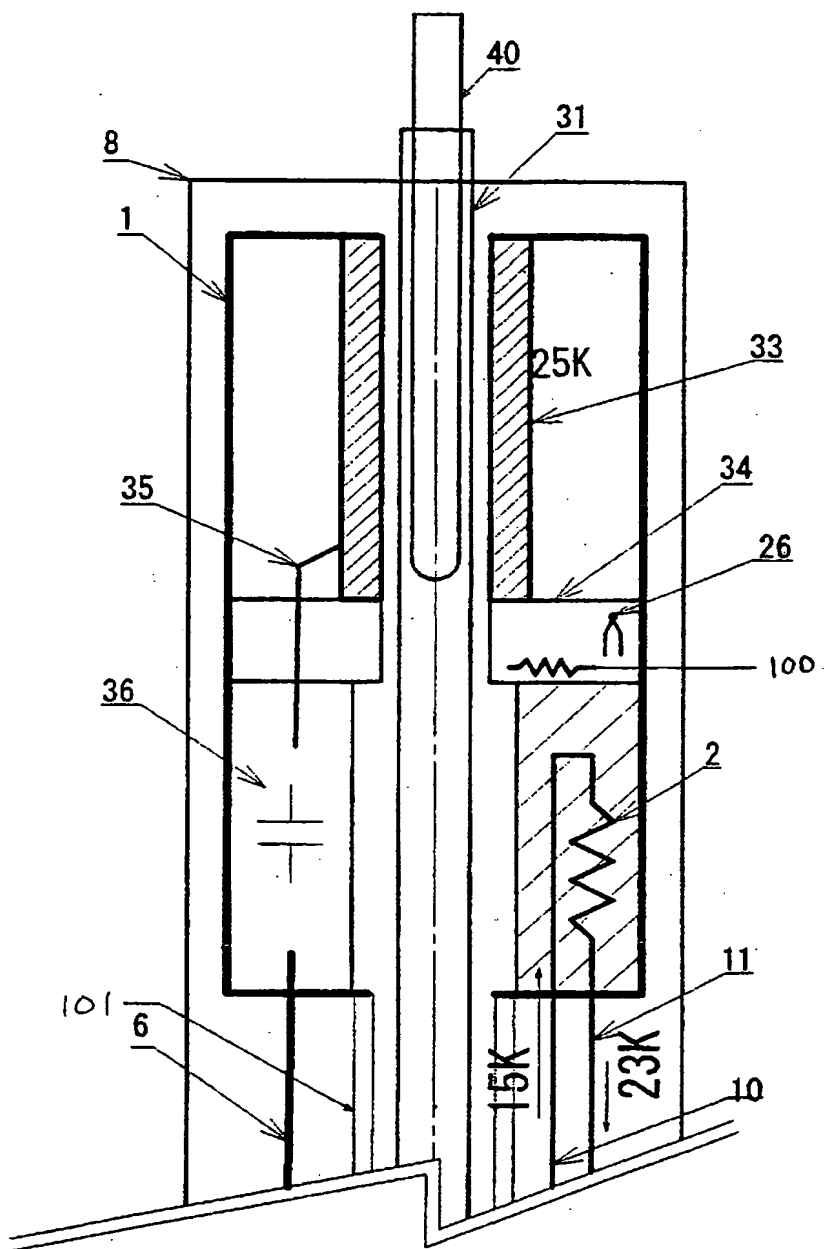
【図 1】



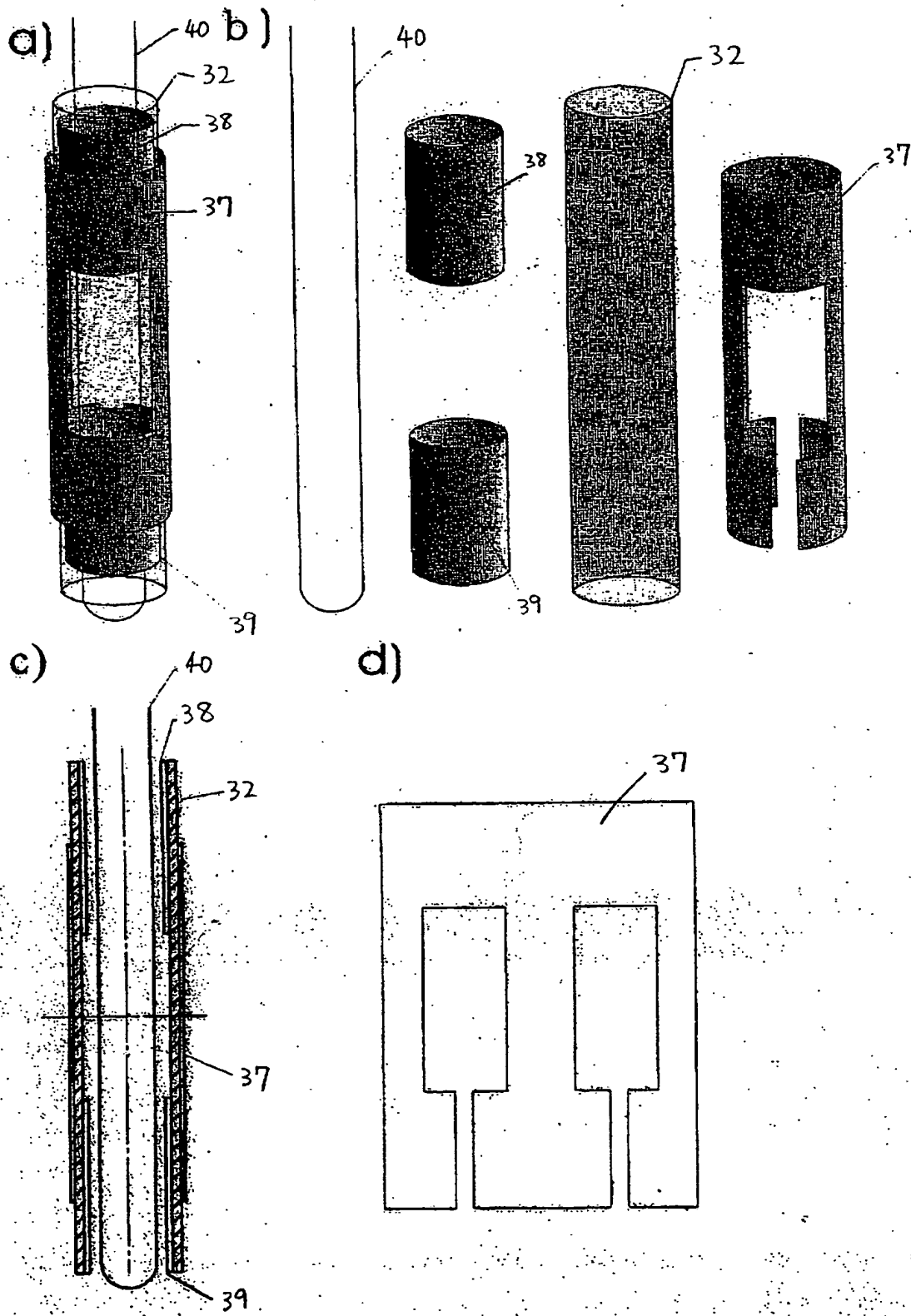
【図 2】



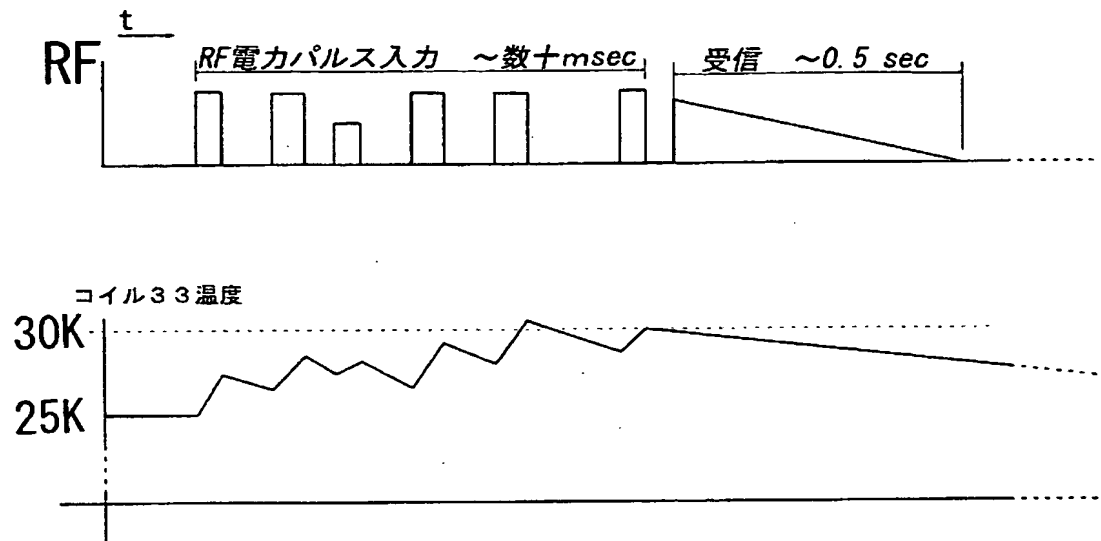
【図 3】



【図 4】

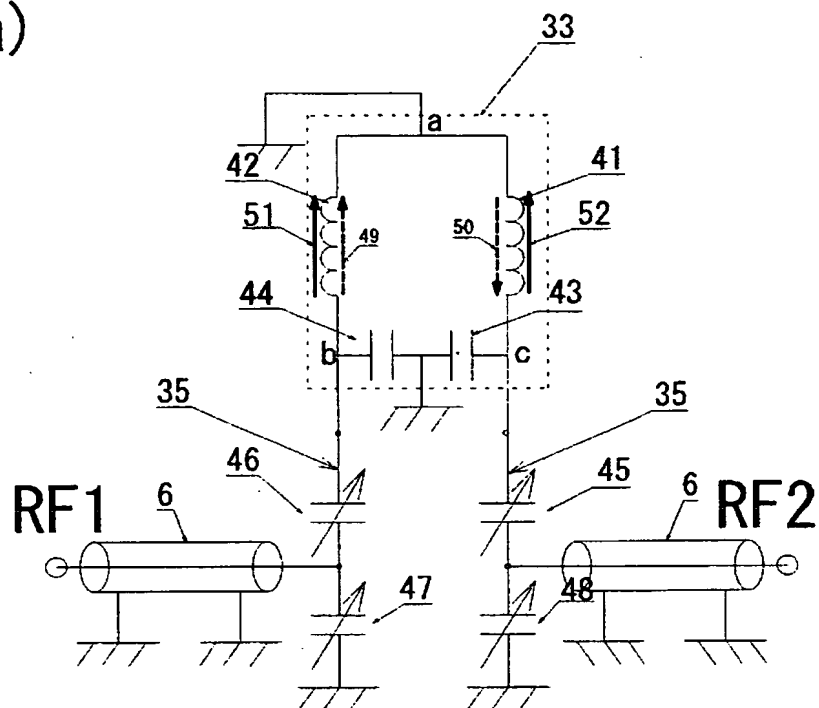


【図 5】

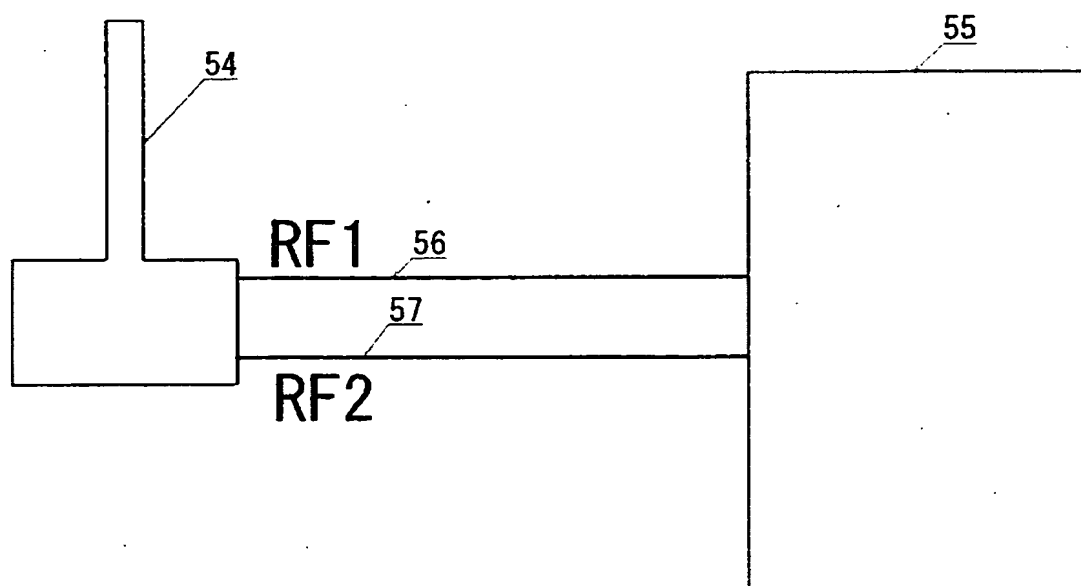


【図 6】

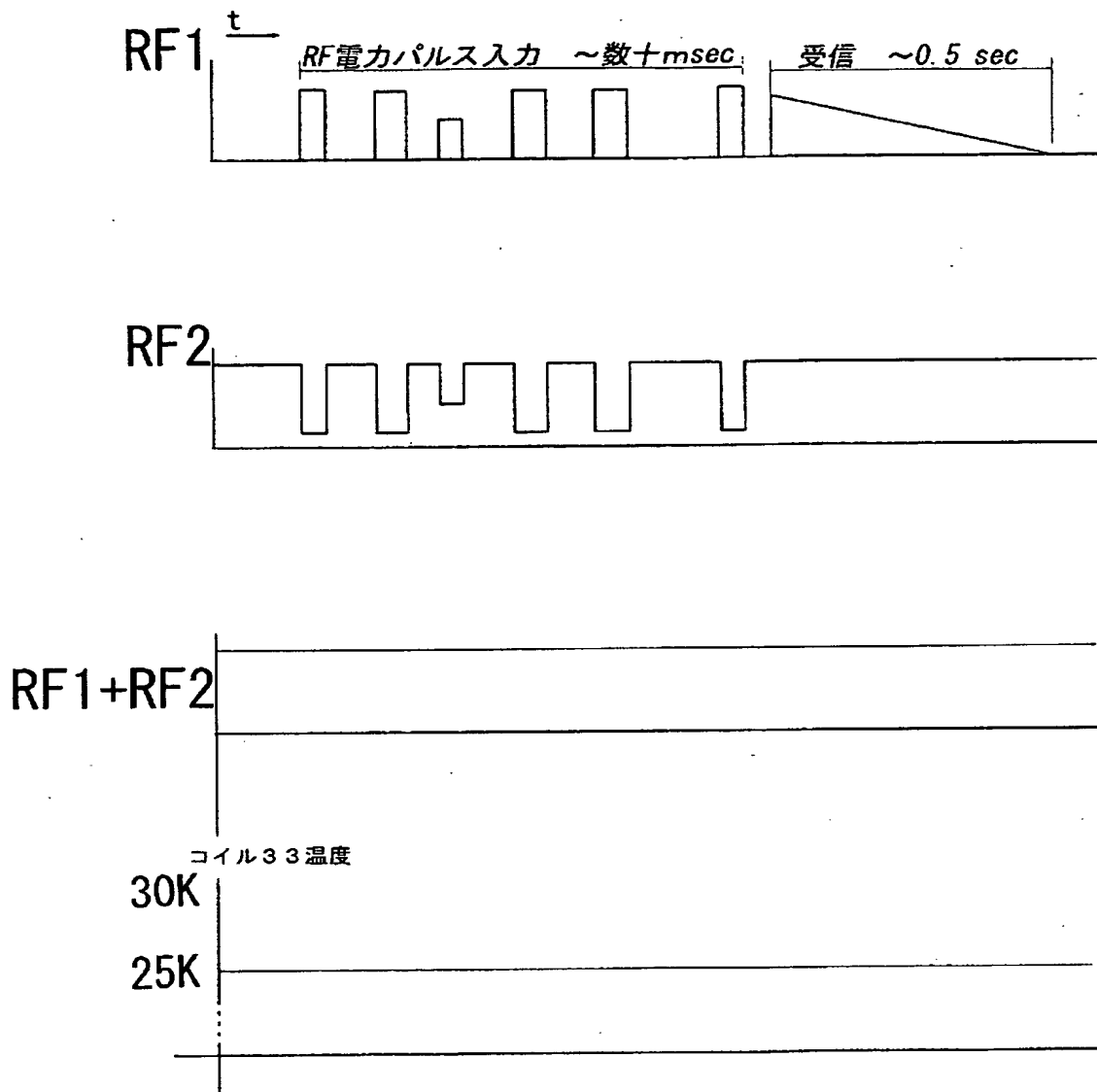
a)



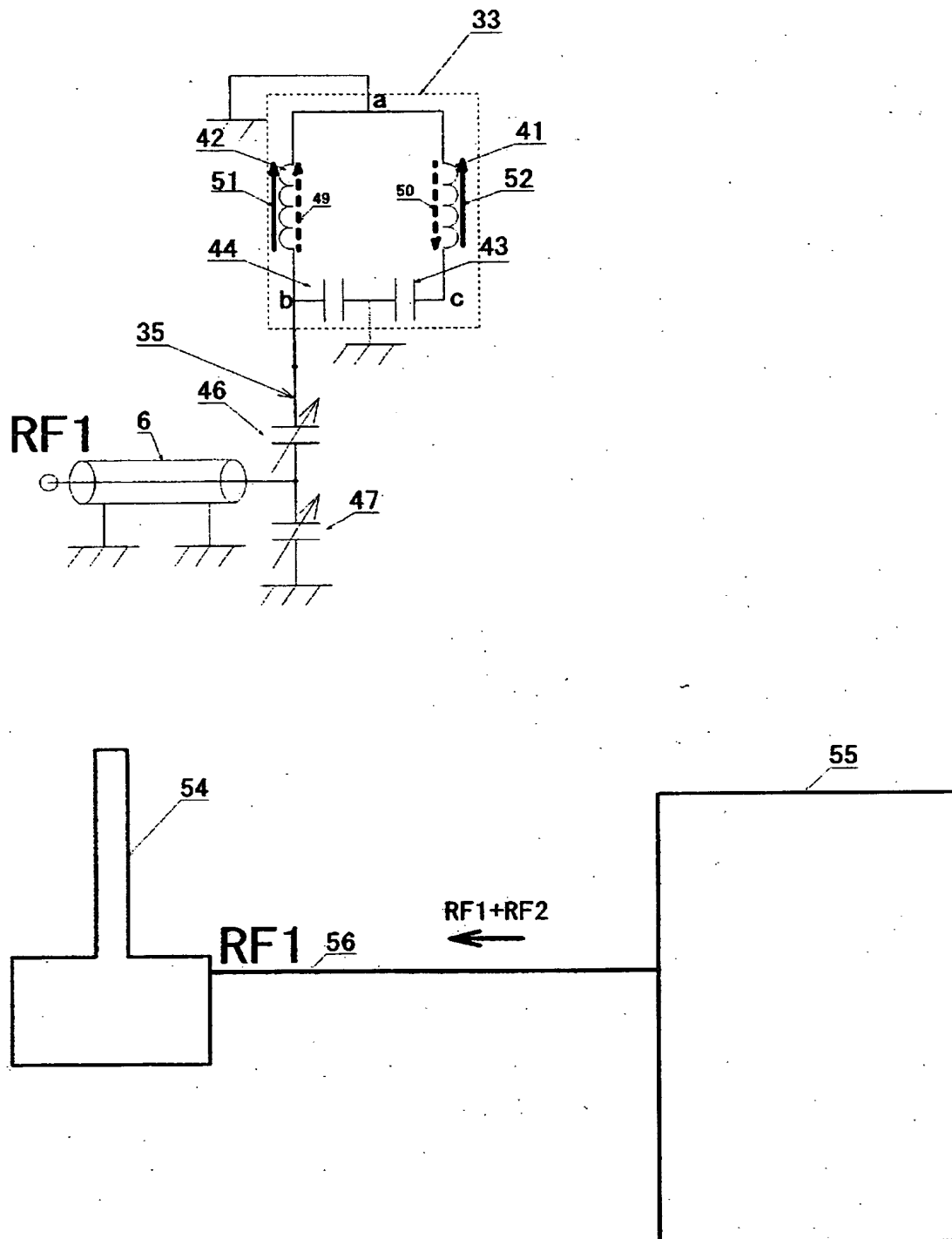
b)



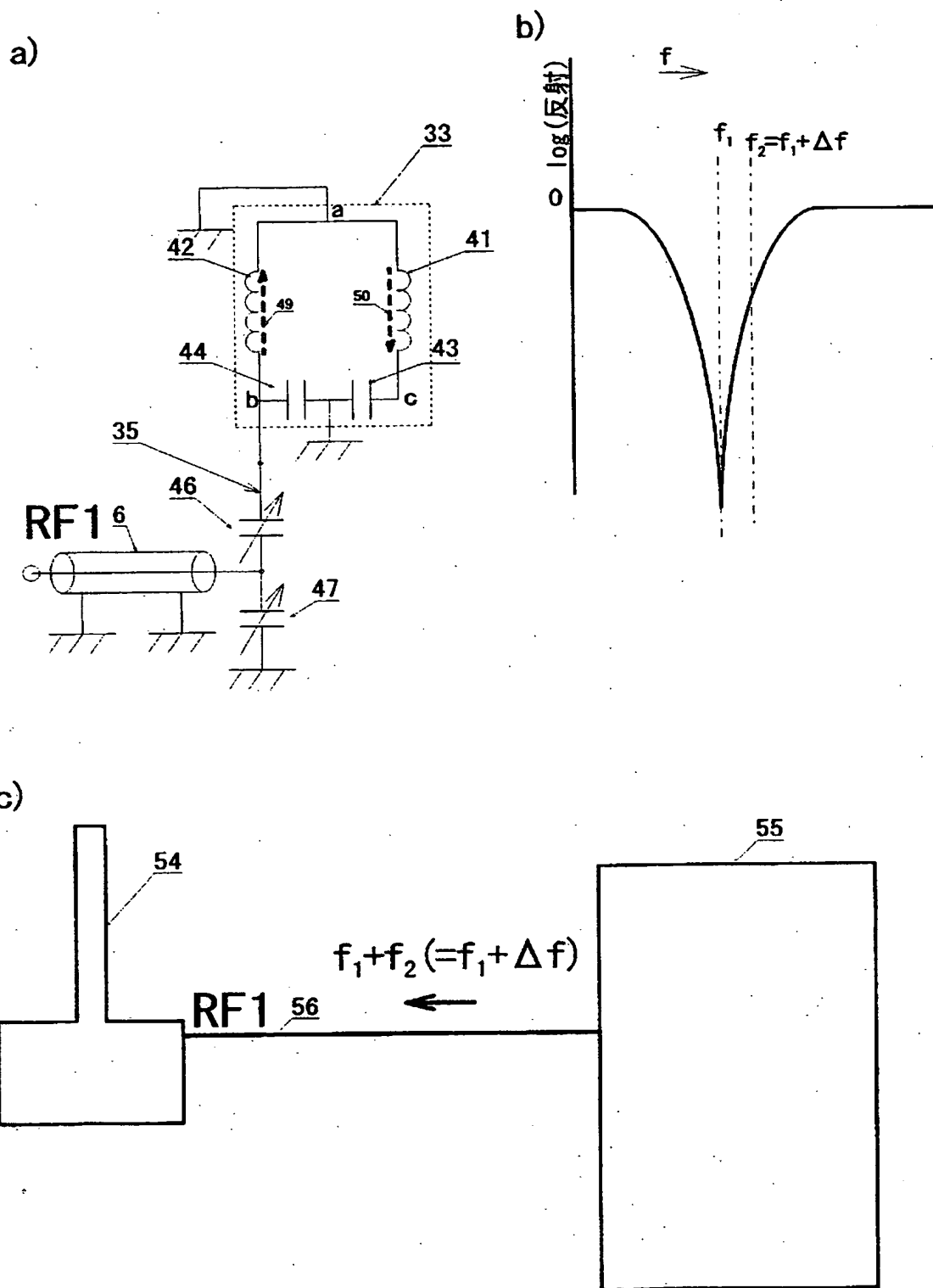
【図 7】



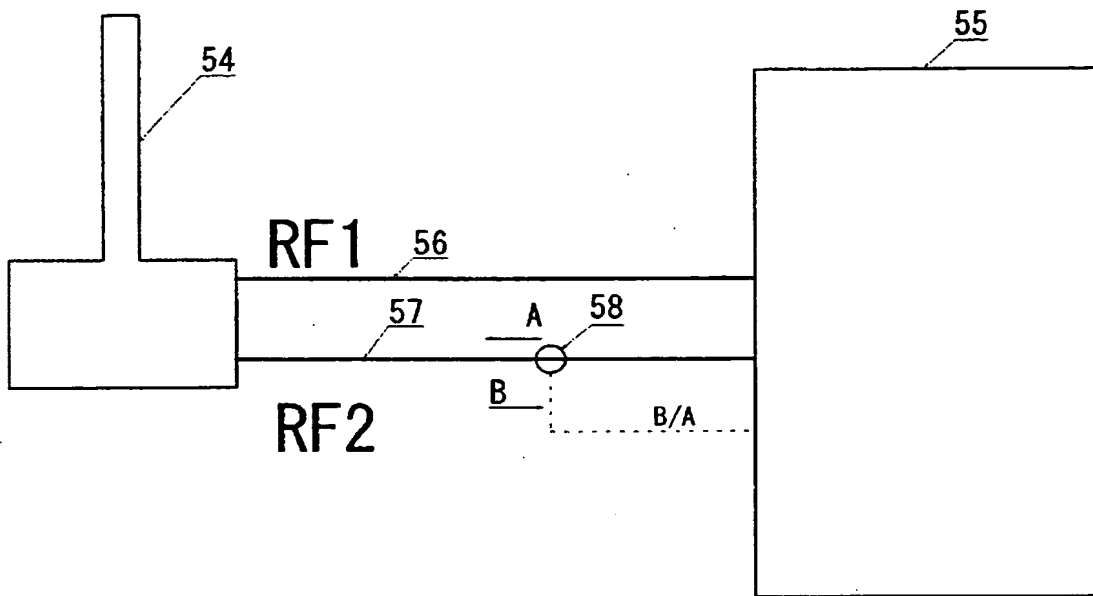
【図 8】



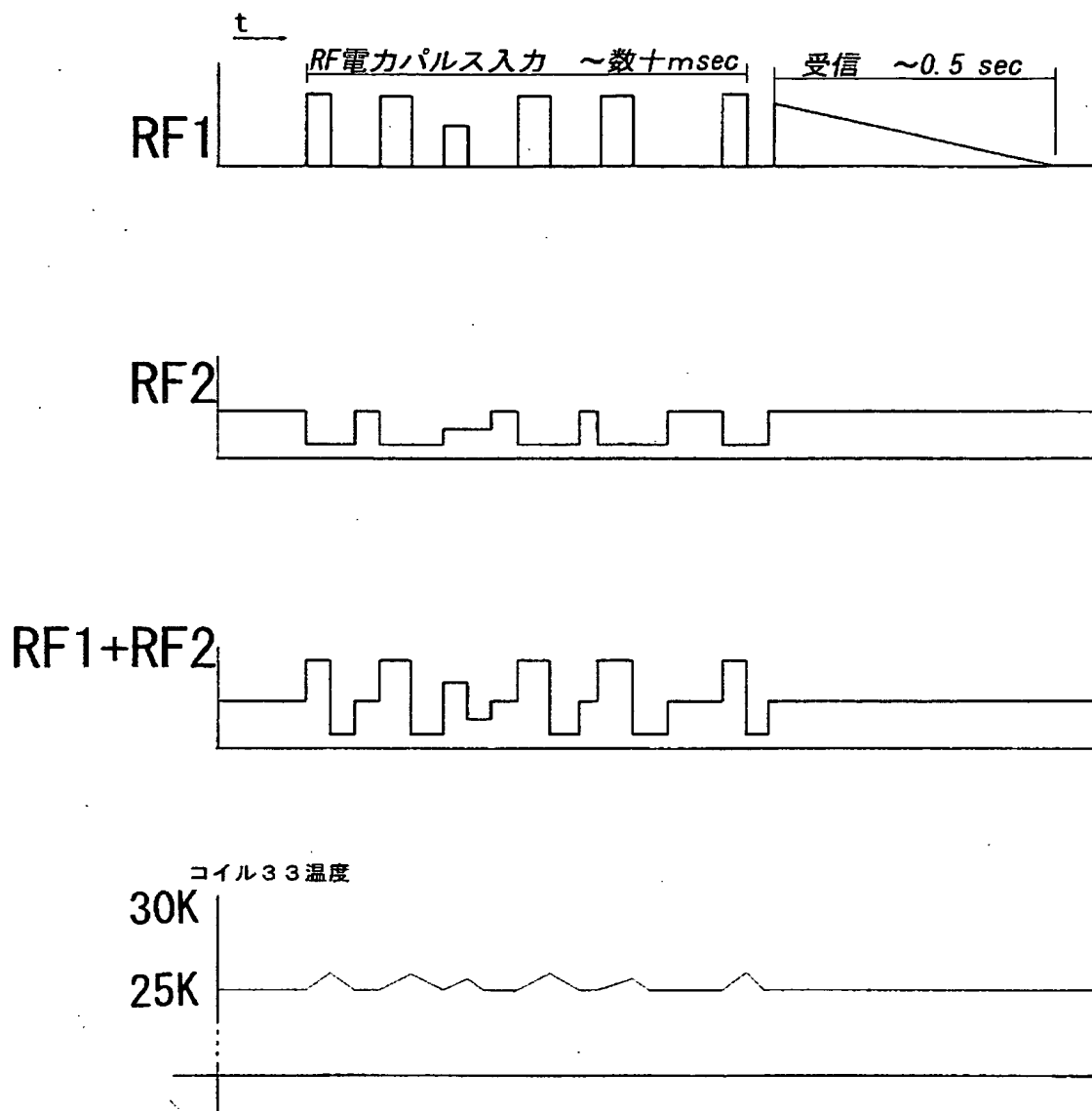
【図 9】



【図 10】

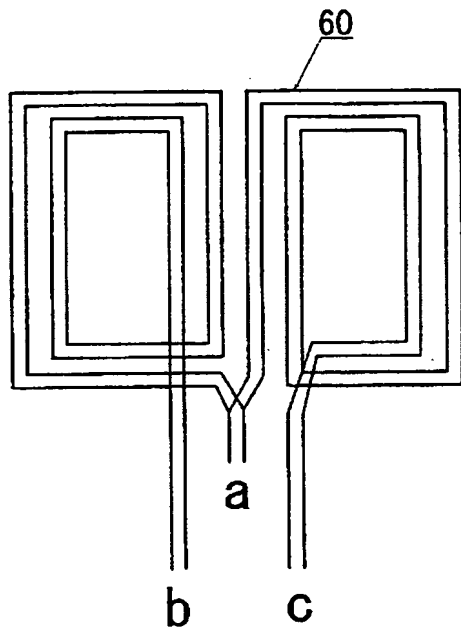


【図 11】

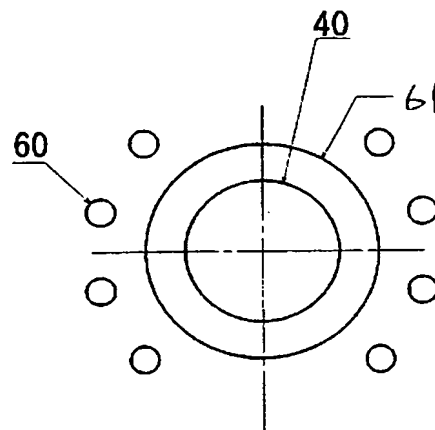


【図 12】

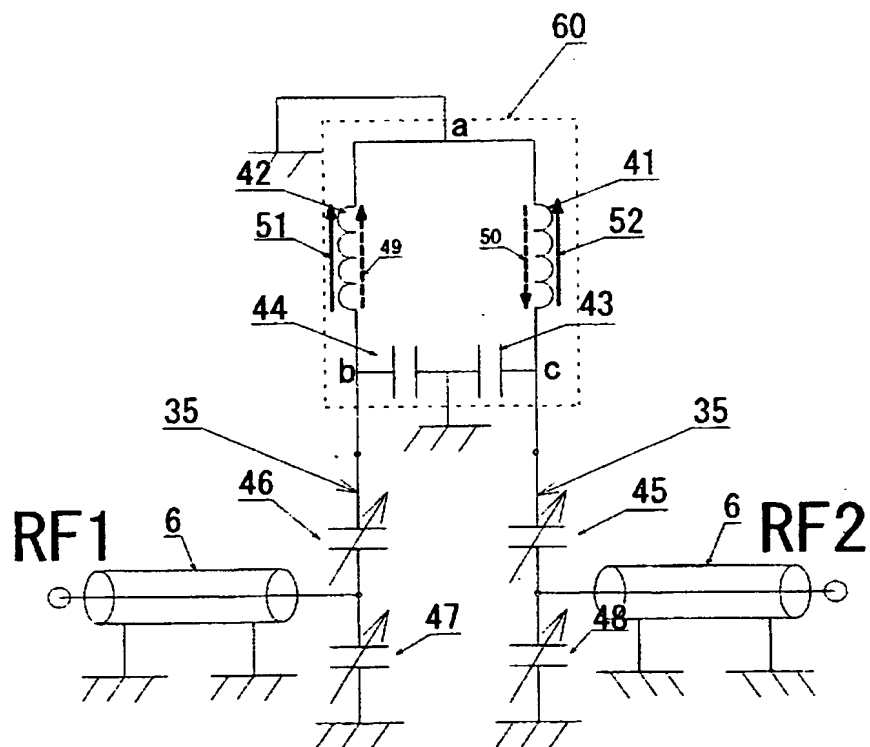
a) 展開図



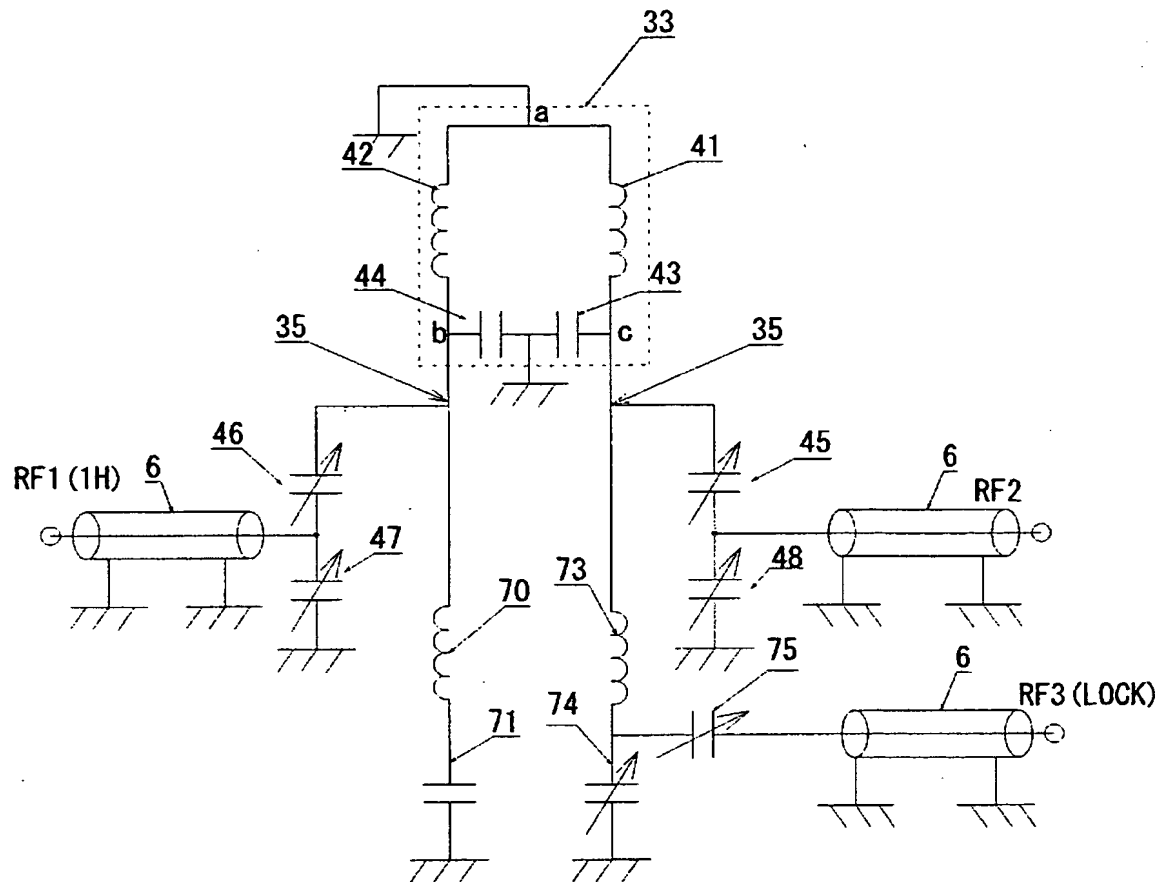
b) コイル断面図



c)



【図 14】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 NMR 測定時に、R F 電力パルスを、NMR 検出コイルに印加しても、NMR 検出コイルの温度がほとんど変化しない NMR 測定方法および NMR 装置を提供する。

【解決手段】 検出コイルと、NMR 信号の測定に必要な周波数の R F 電力を検出コイルに印加する第 1 の R F 電力印加手段と、NMR 信号の測定に影響を与えない周波数の R F 電力を検出コイルに印加する第 2 の R F 電力印加手段と、第 1 の R F 電力印加手段から検出コイルに印加される R F 電力と、第 2 の R F 電力印加手段から検出コイルに印加される R F 電力との総和が、NMR 信号に影響がない短時間で見た場合に、ほぼ一定となるように、上記 2 つの R F 電力印加手段を制御する制御手段とを備えた。

【選択図】 図 6

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1 0 7 2 5 1
受付番号	5 0 3 0 0 5 9 9 5 9 9
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 5 年 4 月 1 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 4月11日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 1 0 7 2 5 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 2 7 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都昭島市武蔵野 3 丁目 1 番 2 号

氏 名

日本電子株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.